©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Einwirkung des Kaliumhypermanganats auf unterschwefligsaures Natron.

Von **M. Gläser.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. April 1885.)

Morawski und Stingl sprechen im Journal für praktische Chemie (Bd. XVIII, pag. 86) den Satz aus, dass bei der Einwirkung von Kaliumhypermanganat auf Lösungen oxydirbarer Körper unter Ausschluss freier Mineralsäuren vollständige Oxydation stattfindet, und hiebei die Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ entsteht. Wenn dieser Satz allgemeine Geltung hat, so muss auch das unterschwefligsaure Natron durch Permanganat vollständig in Natriumsulfat übergeführt werden, wenn keine freie Mineralsäure vorhanden ist.

Hönig und Zatzek[1] behaupten jedoch, dass diese Oxypation quantitativ nur in alkalischer Lösung vor sich geht, wobei sich aber nicht die oben angegebene Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ sondern der Körper $KH_3Mn_3O_8$ bilden soll. Sie stellen nun für diesen Process die folgende Gleichung auf:

$$9Na_2S_2O_3 + 12K_2Mn_2O_8 + 12H_2O + K_2CO_3 =$$
$$= 8KH_3Mn_3O_8 + 9Na_2SO_4 + 9K_2SO_4 + CO_2.$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, dass bei der Reaction von übermangansaurem Kali auf unterschwefligsaures Natron in mit kohlensaurem Kali alkalisch gemachter Lösung das kohlensaure Kali mit in den Process eintreten, und sich hiebei Kohlensäure entwickeln müsste.

Über Veranlassung der Herren Stingl und Morawski habe ich neuerlich die Einwirkung des Kaliumhypermanganats

---

[1] Monatshefte IV, 738.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

auf unterschwefligsaures Natron studirt und bin hiebei zu den nachfolgend verzeichneten Resultaten gelangt, welche im Wesentlichen von denen der Herren Hönig u. Zatzek abweichen, und die Angaben Morawski's und Stingl's bestätigen.

Um vor Allem die von Hönig und Zatzek aufgestellte Gleichung zu controliren, versuchte ich, die frei werdende Kohlensäure quantitativ zu bestimmen. Hiezu benützte ich den von Kolbe für Kohlensäurebestimmungen angegebenen Apparat. In den Zersetzungskolben wurde die Lösung von 2·4738 Grm. krystallisirtem unterschwefligsauren Natron gebracht, welche mit der nach der Gleichung berechneten Menge kohlensauren Kali alkalisch gemacht wurde; die zur Zersetzung nothwendige Menge Chamäleon wurde durch den Kugeltrichter bei gewöhnlicher Temperatur zufliessen gelassen, hierauf wurde bis zum Kochen erhitzt. Der Absorptionsapparat für die Kohlensäure zeigte aber keine Gewichtszunahme, während sich nach der Gleichung 0·0488 Grm. CO_2 hätten entwickeln sollen. Es ist somit dadurch der Beweis erbracht, dass bei der Einwirkung von Kaliumhypermanganat auf unterschwefligsaures Natron in mit kohlensauren Alkalien alkalisch gemachter Lösung keine Kohlensäure frei wird.

Nun wurde der erhaltene Niederschlag abfiltrirt und gut gewaschen, und im Filtrate das kohlensaure Kali durch Titration bestimmt. Während unter der Annahme, dass das Kaliumcarbonat nicht in chemische Action tritt, im Filtrate 0·1532 Grm. kohlensaures Kali hätten vorhanden sein müssen, waren durch die Titration nur 0·0116 Grm. kohlensaures Kali nachzuweisen.

Nachdem also auf diese Weise nicht das ganze zugesetzte kohlensaure Kali gefunden werden konnte, so musste ein Theil des Kaliumcarbonats als solches im Niederschlage enthalten sein. Hievon überzeugte ich mich durch eine directe Kohlensäurebestimmung im Niederschlage, wozu ich wieder den Kolbe'schen Apparat benützte. Die Zersetzung geschah durch Schwefelsäure. Hiebei lieferte der Niederschlag, welcher aus 4·9475 Grm. krystallisirtem unterschwefeligsauren Natron erhalten wurde 0·0614 Grm. CO_2.

Durch diese Versuche ist erwiesen, dass die Manganite, welche bei der Zersetzung des Permanganates durch oxydirbare

Körper in mit kohlensauren Alkalien alkalisch gemachten Lösungen entstehen, kohlensaures Alkali als solches hartnäckig zurückhalten, worauf schon Morawski und Stingl in ihrer Abhandlung hingewiesen haben. [1]

Es ist daher selbstverständlich, dass bei der Analyse solcher, kohlensaures Kali enthaltender Niederschläge der Mangangehalt niedriger, der Kaliumgehalt höher ausfallen muss, als es die Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ fordert.

Nachdem ich mich von der Unrichtigkeit der von Hönig und Zatzek aufgestellten Gleichung überzeugt hatte, wiederholte ich die Versuche über die Einwirkung des Permanganats auf neutrale Lösungen von unterschwefeligsauren Natron. In die kochende Lösung dieses Salzes wurde so lange Chamäleon zufliessen gelassen, bis dauernde Rothfärbung eintrat. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, gut gewaschen und im Filtrate die Schwefelsäure bestimmt, nachdem vorher der Überschuss des Chamäleons durch Oxalsäure zerstört worden war. In dieser Weise verarbeitet, lieferten

1. 0·1237 Grm. unterschwefligsaures Natron 0·2350 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·0807 Grm. SO_3; die Theorie verlangt 0·0798 Grm. SO_3.
2. 0·1979 Grm. unterschwefligs. Natron gaben 0·3792 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·1302 Grm. SO_3; Theorie 0·1277 Grm. SO_3.
3. Aus 0·4082 Grm. unterschwefligsauren Natron's wurden 0·7747 Grm. Baryumsulfat erhalten, welche äquivalent sind 0·2660 Grm. SO_3, statt 0·2634 Grm. SO_3, welche theoretisch vorhanden sind.

Diese Bestimmungen zeigen, dass das gesammte unterschwefeligsaure Natron in Natriumsulfat übergegangen ist, also vollständige Oxydation stattgefunden hat.

Um die Mengen von Hypermanganat und unterschwefligsaurem Natron zu ermitteln, welche in Wechselwirkung treten, wurden unter verschiedenen Umständen Versuche angestellt, die in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt sind.

---

[1] Journ. f. pr. Chemie 18, 94.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	Grammen $Na_2S_2O_3.5H_2O$	Verbrauchte cc Permanganatlösung	1cc der Permanganatlösg. enthält Grm. Permanganat	Zur Oxydation verbrauchtes Permanganat in Grammen	1 Grm. $Na_2S_2O_3.5H_2O$ benöthigte zur Oxydation Permanganat in Grammen
1.	0·1249	127·3	0·001632	0·207754	1·6634
2.	0·2350	239·2	0·001632	0·390374	1·6612
3.	0·0989	61·15	0·0026767	0·163680	1·6550
4.	0·1855	115·3	0·0026767	0·308624	1·6637
5.	0·1163	58·9	0·003251	0·191484	1·6465
6.	0·3711	192·1	0·003251	0·624517	1·6829

Aus diesen Daten ergibt sich, dass im Mittel zur Oxydation von 1 Grm. $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 1·6621 Grm. Permanganat nothwendig sind, was ziemlich gut mit dem Reactionsverhältnisse $3Na_2S_2O_3.5H_2O : 4K_2Mn_2O_8$ stimmt. Dieses Molekularverhältniss verlangt auf 1 Grm. $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 1·7 Grm. $K_2Mn_2O_8$, während in Wirklichkeit nach obigen Versuchen auf 1 Grm. $Na_2S_2O_3.5H_2O$ 1·6621 Grm. Permanganat gefunden wurden, was 97·7% der theoretischen Chamäleonmenge entspricht.

Schliesslich ermittelte ich die Zusammensetzung der bei der Reaction in neutraler Lösung entstandenen braunschwarzen Niederschläge. Die zur Analyse verwendeten Substanzen rührten von verschiedenen Darstellungen her, und wurden dieselben vor der Analyse bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

I. 0·3644 Grm. Substanz gaben 0·2983 Grm. Mangansulfür und 0·0781 Grm. Kaliumsulfat; hieraus folgen 51·75% Mangan und 9·62% Kalium. 0·5664 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0·0428 Grm. Wasser, woraus sich 0·84% Wasserstoff ergeben.

II. 0·5182 Grm. Substanz gaben 0·4290 Grm. Mangansulfür und 0·1090 Grm. Kaliumsulfat, entsprechend 52·34% Mangan und 9·44% Kalium. 0·5467 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0·0438 Grm. Wasser, entsprechend 0·89% Wasserstoff.

III. Aus 0·3547 Grm. Substanz wurden 0·2930 Grm. Mangansulfür und 0·0729 Grm. Kaliumsulfat, das sind 52·22% Mangan und 9·23% Kalium erhalten.

Beim Glühen gaben 0·6185 Grm. Substanz 0·0512 Grm. Wasser ab, woraus 0·92% Wasserstoff folgen.

	I.	II.	III.	Mittel	Berechnet für $KH_3Mn_4O_{10}$	Berechnet für $KH_3Mn_3O_8$
	Procenten					
Kalium	9·62	9·44	9·23	9·43	9·26	11·67
Mangan.	51·75	52·34	52·22	52·10	52·12	49·24
Wasserstoff.	0·84	0·89	0·92	0·88	0·71	0·90
Sauerstoff (aus d. Differenz)	37·79	37·33	37·63	37·59	37·91	38·19

Die Analysen zeigen demnach, dass die Niederschläge eine Zusammensetzung haben, die am besten der Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ entspricht.

Auf Grund der ermittelten Daten lässt sich daher folgende Reactionsgleichung zwischen Kaliumhypermanganat und unterschwefligsaurem Natron in neutraler Lösung aufstellen:

$$3Na_2S_2O_3 + 4K_2Mn_2O_8 + 3H_2O = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3Na_2SO_4 + 3K_2SO_4.$$

Aus den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen geht hervor, dass durch die Arbeit der Herren Hönig und Zatzek über das unterschwefligsaure Natron der von Morawski und Stingl ausgesprochene Satz — „das Kaliumpermanganat gibt 3 Atome Sauerstoff an oxydirbare Körper leicht ab, wenn keine freie Mineralsäure vorhanden ist, und es entsteht hiebei nicht Mangansuperoxydhydrat, sondern $KH_3Mn_4O_{10}$“ — nicht widerlegt, sondern vielmehr durch meine Untersuchungen bestätigt wurde. Ich hoffe in kurzer Zeit weitere Resultate über die Einwirkung des Chamäleons auf oxydirbare Körper in neutraler Lösung mittheilen zu können.

Bielitz, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.